

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Tartu Ülikooli Füüsika Instituut

Materjaliteadus

Tõnis Paara

**Nanosavi kasutamine polümeermaterjalide gaasibarjääri tõstmiseks**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: PhD Sven Lange

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2016

## **Nanosavi kasutamine polümeermaterjalide gaasibarjääri tõstmiseks**

Käesoleva töö eesmärk oli uurida Estiko-Plastaris toodetavate polümeermaterjalide gaasibarjääri parandamist nanosavi abil. Nanosavi segati kahekomponentse epoksiidliimi sisse, mida kasutatakse kilede lamineerimisel. Töö põhirõhk on erinevate segamismeetodite katsetamisel, saavutamaks võimalikult efektiivne ja ühtlane nanosavi dispersioon. Katseobjekte uuriti nii optilise kui ka elektronmikroskoobi all.

Parim tulemus saavutati, segades nanosavi etüülatsetaadis enne liimile lisamist. Märkimisväärset mõju laminaadi gaasibarjäärile sellegipoolest ei saavutatud, põhjusteks võivad olla nii ebapiisav lisandi kogus, savi mitteorienteeritus või mittetäielik savikihtide eraldumine üksteisest.

Töö on heaks lähtepunktiks edasistele uuringutele samal teemal, kuna nanolisandite kasutamine on oma vähese materjalikulu tõttu tööstusele atraktiivne. Võimalike edasiste suundadena võib testida teisi erinevaid mittepolaarseid lahusteid või eelisorienteerida savi liistakud mehaanilise venitamise abil.

**Nanosavi, polümeer, epoksiid, barjäärmaterjalid, hapnikubarjäär, nanokomposiit, dispersioon.**

CERCS: **P250:** Tahke aine: struktuur, termilised ja mehaanilised omadused, kristallograafia, phase equilibria. **P260:** Tahke aine, elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia.

## **Increasing the gas barrier of polymers using nanoclay additives**

The purpose of this study was to investigate the effect of nanoclay additives on the gas barrier of polymer materials and the dispersion of nanoclay in the polymer matrix. Nanoclay was mixed with two-component epoxy glue, which is used for laminating films. The main focus was to experiment with different mixing techniques in order to achieve effective and uniform dispersion of the additive. Different samples were viewed with both optical and electron microscopes.

The best result was obtained by mixing the nanoclay with ethyl acetate prior to adding it to the laminating glue. Addition of the clay showed no marginal effect on the gas barrier, which could be accredited to several different reasons – not enough additive, the lack of homogenous orientation of the platelets or insufficient exfoliation of nanoclay.

The study is a good starting point for future research on the subject of nano-additives. Thanks to relatively low material costs, their popularity of for industrial use is on the rise. Possible future ideas involve testing different nanoclays, polymers and non-polar solvents as well as attempting to orientate the platelets using mechanical stretching.

**Nanoclay, polymer, epoxy, barrier materials, oxygen barrier, nanocomposite, dispersion.**

**CERCS: P250 Condensed matter:** structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria. **P260 Condensed matter:** electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy.

## Sisukord

KASUTATUD LÜHENDID .....	5
SISSEJUHATUS .....	6
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	7
1.1. Pakendite gaasibarjääri tähtsus .....	7
1.2. Barjääromaduste matemaatiline mudel .....	8
1.3. Barjäärkilede valmistamine.....	11
1.3.1. Nanokomposiitkiled.....	12
1.4. Nanosavi.....	14
1.4.1. Nanosavi dispersioon ja interkalatsioon .....	16
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	18
2.1. Kasutatud materjalid .....	19
2.2. Segamine .....	20
2.3. Tulemused ja arutelu .....	20
3. KOKKUVÕTE .....	27
Summary .....	28
4. KASUTATUD KIRJANDUS.....	29

## KASUTATUD LÜHENDID

PE - polüetüleen

PP - polüpropüleen

PA - polüamiid

PET - polüetüleentereftalaat

OTR – hapniku läbilaskvus (ingl *oxygen transmission*)

WVTR – veeauru läbilaskvus (ingl *water vapour transmission*)

MAP – modifitseeritud atmosfääriiga pakend

ILT- ideaalse laminaadi teooria

EVOH - etüülvinüülalkohol

PVDC - polüvinülideenkloriid

MMT - montmorilloniit

PMMA - polümetüülmetakrülaad

PVP- polüvinüülpürrolidoon

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

OPP – orienteeritud polüpropüleen

## SISSEJUHATUS

Polümeeride osatähtsust tänapäeva maailmas on raske üle hinnata. Oleme neist ümbritsetud igal sammul ning võib isegi öelda, et kogu kaasaegne eluviis sõltub väga suurel määral just polümeeride olemasolust. Heaks näiteks võib tuua toiduainetööstuse, kus erinevatel polümeerpakenditel on oluline roll tarneahelas, võimaldamaks toodete hügieenilist käsitlemist, transporti ja piisavalt pikka säilivusaega. Pakendi peamiseks ülesandeks on kaitsta toodet ja pakendi sisu väliste mõjutajate eest ehk tekitada barjäär pakendi sisu ja väliskeskkonna vahel.

Käesoleva töö eesmärgiks on Estiko-Plastaris toodetavate polümeermaterjalide gaasibarjääri parandamine, kasutades selleks nanolisandeid. Põhiliselt on keskendutud nanosavi piisava dispersiooni saavutamise uurimisele polümeermaatriksis ning sellele, et hinnata lisandi mõju gaasibarjäärile.

Arvestades uurimuse tööstuslikku iseloomu, on töös erinevate valikute tegemisel juhitud sellest, et loodud meetodikat, kasutatud protsesse ning materjale oleks võimalikult lihtne ning ka mitte liialt kulukas skaleerida suurte koguste ja ka tootmiskiiruste jaoks. Töös uuritavate innovaatiliste barjääri parandamise meetodite eelis hetkel tööstuses kasutatavate barjäärmaterjalide ees seisneb selle suhteliselt madalas hinnas ning lihtsas integreerimises juba kasutuses olevatesse protsessidesse.

Hetkel kasutatakse AS Estiko-Plastaris toodetavates kilematerjalides erinevate tootjate poolt tarnitud graanuleid, millest valmistatakse mull-ekstrusiooni teel kilesukk. Selliselt valmistatud barjäärkile vajab mitmeid erinevaid spetsiaalseid materjale, mis on suhteliselt kallid ja nõuavad tiptasemel ekstruuderite kasutamist. Uue meetodi rakendamine tähendaks seda, et saaks kasutada levinumaid ja seega ka odavamaid materjale, võimaldades nii langetada lõpptootte hinda.

Esimeseks etapiks oli reprodutseeritava meetodika väljatöötamine, mille abil oleks võimalik saavutada nanosavi rahuldav dispersioon polümeermaatriksis. See etapp hõlmab endas ka tulemuse adekvaatset hindamist ja mõjutavate tegurite karakteriseerimist.

Teise etapina mõõtsime nanolisandi mõju polümeermaatriksi barjääromadustele ning analüüsisime saadud tulemuste võimalikke füüsikalisi-keemilisi põhjuseid.

## 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 1.1. Pakendite gaasibarjääri tähtsus

Levinuimad polümeerid, mida kasutatakse toiduainetööstuses pakendite valmistamisel, on polüetüleen (PE), polüpropüleen (PP), polüamiid (PA) ja polüetüleentereftalaat (PET). Neid kasutatakse nii monokiledena kui ka erinevatest monokiledest kombineeritud laminaatides. Vajadus mitmete erinevate polümeeride järele tuleneb sellest, et toiduained vajavad säilimiseks erinevaid tingimusi, olenevalt nende omadustest (happelisus, aarumine, loomulik säilivus), mis seab erinevad piirtingimused nende pakendite gaaside läbilaskvustele. Erinevatel polümeeridel on see erinev, sõltuvalt nende keemilisest koostisest, kristallilisusest ning tihedusest (**Tabel 1**). Näiteks võib polümeeri hapniku läbilaskvus (ingl *OTR*) olla väga suur, samas aga veeauru läbilaskvus (ingl *WVTR*) jällegi väga väike (näiteks PE puhul).

Polümeer	OTR (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24hr)	WVTR(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /24hr)
LDPE	7000-8500	~2,5
PP	1550-2500	~1,5
PA	15-40	~100
PET	30-100	~8
EVOH	0,5-10	~40

**Tabel 1.** Erinevate polümeeride hapnikubarjäär <sup>1 2</sup>

Polümeerkilede gaasibarjääri tähtsus ongi ehk kõige ilmsem just toiduainetööstuses, kus pakendatud toote säilivus ja eraldatus ümbritsevast keskkonnast on äärmiselt oluline. Järjest enam tooteid pakendatakse MAP-tehnoloogiat kasutades (modifitseeritud atmosfääriga pakendid). Selle tehnoloogia põhimõte seisneb pakendi sisule hapniku juurdepääsu takistamises. Tavaliselt asendatakse sellisel juhul pakendi sulgemise hetkel selles olev õhk inertsema keskkonnaga: lämmastik, süsihappegaas või nende segu. Levinud meetod on ka vaakumpakendamine, kus pakend pumbatakse lihtsalt õhust tühjaks. Mõlemal juhul on ülimalt oluline loodud keskkonna (vaakum või gaaside segu) säilimine, et vältida pakendatud toiduaine roiskumist.<sup>3</sup>

Kilepakendi barjääri mõjutavad mitmed erinevad tegurid, kõige olulisematenäna võib välja tuua kile paksuse, pindala, koostise ja struktuuri. Veidi vähemtähtsad, kuid siiski olulised on näiteks rõhkude erinevus pakendi sees ja väljas ning ka see, kas kile on pakendatud tootega kokkupuutes või mitte.<sup>3</sup>

Barjääri võib antud juhul defineerida kui materjali vastupanuvõimet gaasi või auru läbimisele. Materjalis, milles ei esine defekte nagu mikroauke või -mõrasid, on peamiseks (vee)auru või gaasi läbimise mehhanismiks difusioon. See tähendab, et läbiv aine lahustub barjäärmaterjalis kõrgema auru- või gaasikontsentratsiooniga poolel, difundeerub läbi selle juhitud kontsentratsioonigradiendist (kõrgema kontsentratsiooniga alalt madalamale) ja desorbeerub vastaspinnalet (**Skeem 1**).<sup>3</sup>

Ilmselt on selles mehhanismis väga suur mõju gaasi lahustuvusel konkreetses barjäärmaterjalis. Difusiooni mõjutab olulisel määral läbiva aine molekuli või osakese suurus, kuju ja polaarsus, polümeeri poolelt on tähtsad selle kristallilisus, ristsidemete hulk ja polümeerketi osade omavaheline liikumine. Kuna kristalliseerunud polümeeris ei lahustu ei gaasid ega aur, ei ole kristalliidid nende jaoks läbitavad. Seega toimub poolkristallilistes polümeerides kogu gaasi läbimise protsess ainult amorfses osas. Gaasimolekuli läbimise muudab seda „käänulisemaks“ ja seega pikemaks, mida rohkem kristalliite polümeeris esineb, mistõttu on gaasibarjääri väärtus proportsionaalses seoses kristalliitse faasi ruumalaga.<sup>3</sup>

## 1.2. Barjääromaduste matemaatiline mudel

Matemaatiliselt võib gaasi teekonda läbi kile kirjeldada, kasutades selleks Henry ja Ficki seaduseid, võttes arvesse nii kile paksust kui ka selle pindala. Gaasivoog läbi materjali (tähistatud  $J$ ), on kirjeldatav Ficki esimese seadusega<sup>4</sup>:

$$J = -D * \Delta c$$

Seda on võimalik ühedimensionaalsel juhul kirjutada kujul  $J = -D * \left(\frac{\Delta c}{l}\right)$ , kus  $J$  on gaasivoog ( $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ),  $D$  on difusioonikonstant ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ja  $\Delta c$  on kontsentratsioonide erinevus ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) kile läbilõikes  $l$  ( $\text{cm}$ -des).  $D$  väljendab kiirust, millega gaas või aur polümeeri läbib. Kui difusioon on stabiilne, alluvad gaasi kontsentratsioon  $c$  pinnal ja



gaasi osarõhk  $p$  Henry seadusele. Kui läbivaks komponendiks on gaas, võib kasutada aururõhku  $p$  (atm), nii et  $\Delta c$  saab asendada  $S\Delta p$ , kus  $S$  (mol/cm<sup>3</sup> atm) on lahustuvuskonstant, mis väljendab läbiva gaasi hulka polümeeris ja  $\Delta p$  on rõhu erinevus polümeeri ristlõikes. Võrrandist 1 saab  $J = -D\left(\frac{S\Delta p}{l}\right)$ .<sup>4</sup>

$DS$  on läbilaskvuskoeffitsient (või konstant) ehk lihtsalt läbilaskvus ( $P$ ).

Kui kontsentratsiooni ja kauguse suhe pinnast on polümeeris lineaarne (lahustuvuskonstant  $S$  ei sõltu kontsentratsioonist), võib läbilaskvust  $P$  avaldada järgmiselt:

$$P = -\frac{(J * l)}{\Delta p} = DS$$

Difusioon toimub ainult ühes suunas – risti läbi kile.  $D$  ja  $S$  ei sõltu läbiva aine kontsentratsioonist. Sellist mehhanismi võib nimetada Ficki käitumiseks.

Gaasi läbilaskvuskiiirust ( $q$ ) võib tõlgendada kui gaasi hulka, mis läbib kile ühikulist pindala mingis ajaühikus (stabiilse rõhu korral)<sup>4</sup>:

$$q = k_1 \left[ \frac{V}{T(29N - t_L)} \right]$$

Kus  $k_1=9,89*10^8$ ,  $q$  on läbilaskvus (cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> 24h bar),  $V$  on mõõdetud ruumala (mL),  $N$  on graafiku tõus (sek),  $T$  on temperatuur (K) ja  $t_L$  on viiteaeg (sek). Enamasti on mõõtühikuks cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> 24h 1 atm rõhuerinevuse korral, ehk kui mitu kuupsentimeetrit gaasi läbib ruutmeetrise pindalaga kilet 24 tunni jooksul, kui rõhkude erinevus kile erinevatel pooltel on 1 atm. Erinevate gaaside puhul tähistatakse läbilaskvust vastavalt gaasi tähistusele: O<sub>2</sub>TR, N<sub>2</sub>TR jne. Ka käesolevas töös läbiviidud mõõtmised annavad tulemuseks just O<sub>2</sub>TR-i mõõtühikuga cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> 24h.<sup>4</sup>

Kui eelnev teooria käsitleb barjäärmaterjali kui üht tervikut, võtmata arvesse kile erinevaid kihte, siis reaalsuses kasutatakse monokilesid barjääri nõudvates rakendustes pigem harva. Seega on laminaatide barjääromaduste kirjeldamine ja ennustamine väga oluline. Selle eelduseks on lamineeritavate monokilede karakteristikute teadmine.<sup>4</sup>

Erinevate defektivabade polümeerikihtide kogumi (laminaadi) läbilaskvust kirjeldab ILT (*Ideal Laminate Theory*) ehk ideaalse laminaadi teooria.<sup>5</sup> Kogu laminaadi läbilaskvus  $P_L$ , on funktsioon laminaadi paksusest  $l_i$  ja iga üksiku kihi  $L$  läbilaskvustest:

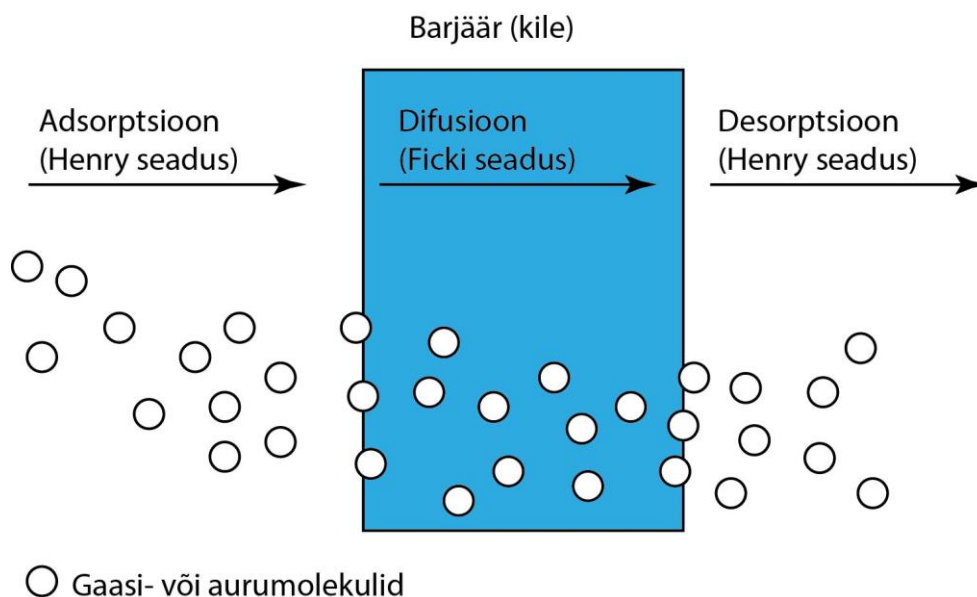
$$\frac{P_L}{\sum l_i} = \frac{1}{\sum (l_i/P_i)} = \frac{TR_L}{\Delta p}$$

Laminaatide puhul on mugavam kasutada koguläbilaskvuse  $P$  asemel läbilaskvuskiirust  $TR$  (ingl *transmission rate*), mis kirjeldab püsiva kontsentratsiooni korral kilet kindla aja jooksul läbiva aine hulka ühikulise pindala kohta.<sup>4</sup>

Sellist mudelit kasutades ei ole laminaadi kihtide järjekord oluline. Küll aga on ülimalt oluline see, et iga kiht oleks ideaalne, kuna ka juba väike läbiv defekt võib muidu väga hea barjäärkihi muuta kasutuks. Laminaadi läbilaskvust võib kirjeldada järgneva vörrandiga:

$$P_T = \frac{l_t}{\left(\frac{l_1}{P_1}\right) + \left(\frac{l_2}{P_2}\right)}$$

$P_T$  on kogu läbilaskvus,  $l_T$  on kogupaksus,  $l_{i-n}$  on iga kihi paksus ja  $P_{i-n}$  on iga kihi läbilaskvus.<sup>4</sup>



**Skeem 1.** Osakeste kile läbimise skeem

### 1.3. Barjäärkilede valmistamine

Üldiselt on hea hapniku- ja niiskusbarjääriga kilesid, mida on muuhulgas vaja näiteks elektrooniliste ja meditsiiniliste vahendite pakkimiseks, toodetud mitmekihilistena, kas koekstrusiooni teel või lamineerituna erinevatest monokiledest. Hea hapnikubarjääri saavutamiseks on üldjuhul kasutatud kas etüleenvinüülalkoholi kopolümeeri (EVOH) või polüamiidi (PA) kihti kile keskosas. Nii EVOH kui ka PA on niiskustundlikud (barjäär väheneb niiskuse kasvades)<sup>6</sup> - kui keskkonna suhteline niiskus tõuseb (üle 75%), võib katmata EVOH-i kihi hapnikubarjääri väärtus väheneda terve suurusjärgu võrra. Põhjus seisneb selles, et EVOH on hüdrofiilne ning paisub sellesse difundeerunud veemolekulide tõttu, mis lihtsustab hapniku läbipääsu kilest.<sup>7</sup>

Seetõttu kasutatakse katvate ning kaitsvate kihtidena mõnd muud polümeeri (levinuimad PE, PP). Väliste kihtide ülesandeks on enamasti peale keskmisele kihile niiskuse juurdepääsu takistamise lisaks veel parandada kile jäikust ning üldisi mehaanilisi (rebivus, tõmbetugevus jne) ja optilisi omadusi.<sup>6</sup>

Sellisel valmistatud kiledel on aga mitmeid miinuseid. Nimelt on nende tootmine küllaltki kulukas ning keeruline. Valmistamiseks vajalikud masinad on kallid, neile on juurde vaja soetada mitmeid erinevaid ekstruuderipäid ja matriitse, kuna erinevate polümeerikihtide omavaheline nakkumine eeldab ka nendevahelisi liimkihte. Ka laminaatide kasutamise puhul on mitmeid miinuseid: protsess on mitmeetapiline (aja-, masinakulu) ja ka ümbertöötlus on keeruline, kuna erinevate omadustega kihte tuleb eraldi töödelda ning nende üksteisest eraldamine on ülimalt tülikas, eriti suurte koguste puhul.<sup>6</sup>

Barjääri saavutamiseks kasutatakse aga peale traditsiooniliste meetodite lisaks järjest rohkem ka teistsuguseid lahendusi. Näiteks võib katta kile õhukese alumiiniumoksiidikihi või muu head barjääri omava ainega (PVDC, sool-geel ränioksiid). Tõusva trendina võib välja tuua kõrgbarjäärseid trükitavaid pinnakatteid, mis küll väga laialdaselt veel kanda ei ole kinnitanud, küll aga on saavutatud lootustandvaid tulemusi.<sup>8</sup>

Head, universaalset pakendilahendust, mis kataks kõigi pakitavate ainete erinevad vajadused, ei ole siiani valmistatud. Monokiled on küll kerged ning seega on neist valmistatud õhukesed pakendid suhteliselt odavad, kuid nende barjääromadused on

enamasti kehvad.<sup>1</sup> Ekstrusioonlamineerimise meetodil valmistatud kiled on aga liiga paksud, mis teeb nad õhukeste koekstrudeeritud kiledega võrreldes kalliteks juba puhtalt materjali hulga tõttu. Selliste puudujääkide leevendamiseks on hakatud vaatama uute ja innovaatiliste tehnoloogiate poole, näiteks nagu seda on nanokomposiidid.<sup>8</sup>

### 1.3.1. Nanokomposiitkiled

Nanokomposiidid pakuvad polümeeride omaduste parandamisel traditsioonilistele meetoditele uue alternatiivi. Kui üldiselt on komposiitmaterjalide täiteainesisaldus pigem suur (~60 mahuprotsenti), siis nanokomposiitide puhul võib saavutada suuri muutusi terve struktuuri omadustes juba väga väikeste lisatud koguste korral (nanolisandi sisaldus <2 mahuprotsendi).

Erinevate nanolisandite kasutamisega on võimalik saavutada mitmesuguseid tulemusi: tekitada kilele paremad barjääromadused, suurendada mehaanilist tugevust ja isegi temperatuuritaluvust (võrreldes puhaste polümeeride ja konventsionaalsete komposiitkilede ehk laminaatidega). Mehaaniliste omaduste parandamisega on võimalik vähendada oluliselt pakendi paksust (ingl *downgauge*), säilitades samas toote jaoks vajalik tugevus. Sellega vähendatakse nii kasutatud materjali kui ka tekkinud jäätmete hulka ja seega ka hinda.<sup>9</sup>

Erinevate nanoskaalas täitematerjalidena on kasutatud näiteks montmorilloniiti (MMT), kaoliniiti, süsiniknanotorusid ja grafeenilehekesi.<sup>9</sup> Polümeeridele on lisatud ka räni, tähtlase nanokristalle, tselluloosil põhinevaid nanofiibreid ja ka näiteks kitiini ja kitosaani nanoosakesi.<sup>7</sup>

Süsinikupõhistest nanotäiteainetest on just nanotorud pälvinud väga palju tähelepanu tänu oma erakordsetele mehaanilistele ja elektrilistele omadustele. Neid polümeeridega segades on suudetud nanoosakeste erakordseid omadusi edasi kanda ka kiledele. Juba 1 massiprotsendi funktsionaliseeritud üheseinaliste nanotorude lisamisel on saavutatud elastsusmooduli ja tõmbetugevuse kasv vastavalt 30 ja 15 protsenti.<sup>10 11</sup>

Teine populaarne süsinikupõhine lisand, mida on kasutatud mitmetes uuringutes<sup>12 13 14</sup>, on grafeen. Grafeenilehekesi on nendes töödes peaaesjalikult rakendatud klaasistumistemperatuuri tõstmiseks. Polümeeri temperatuuritundlikkus on ülimalt

oluline paljudes rakendustes (kuumutatavad toiduainepakendid, pakendite keevitus). Juba ainult 1-5 massiprotsendi nanolehekeste lisamine PMMA-sse (polümetüülmetakrülaat) tõstis selle klaasistumistemperatuuri 30°C võrra.<sup>11 15</sup>

Ka barjääromaduste parandamiseks võib kasutada erinevaid lisandeid. Kuna paljud täitematerjalid (nt nanosavi) on enamasti oma olemuselt gaasile läbimatud anorgaanilised kristallid, ei saa nende juuresolekul gaasimolekulid liikuda läbi materjali kõige otsemat teed - risti kile pinnaga - vaid peavad leidma möödapääsu tee peale ette jäävatest nanokristallidest, suurendades oluliselt kile kui terviku gaasibarjääri. Tänu sellele on võimalik toota õhemat kilet, kus gaasibarjäär jääb samaks (või kasvab) võrreldes lisanditeta kilega.<sup>7</sup>

Võimalik on ka teistsugune mehhanism, kus lisatud nanoosake mõjutab polümeeri struktuuri selle piirpindadel (nt erinevate kihtide vahel). See tähendab, et materjali läbival gaasiosakesel kulub palju rohkem aega erineva tihedusega kihtide piirpindade ületamisele. Kui polümeeri ja nanoosakese omavaheline vastasmõju on tugev, võivad muutuda ka nanoosakesele piisavalt lähedal olevad polümeerketid osaliselt liikumatuteks. Tulemusena on materjali läbivatel gaasiosakestel sellistes tsoonides vabade „aukude“ vaheline hüppeaeg pikem ning seega liikumine takistatud.<sup>7</sup>

Sellisel juhul avaldab piirpindade olemasolu ja hulk suurt mõju kile gaasibarjäärile, mis aitab selgitada nanolisandite suurt mõju võrreldes mikrolisanditega – nanoosakeste eripind on võrreldes mikroosakestega mitmeid suurusjärke suurem - mida suurem eripind, seda rohkem on ka polümeeri ja lisandi vahelist piirpinda, mida materjali läbiv gaasimolekul peab ületama või sellest mööduma.<sup>7</sup>

Põhimõtteliselt sama efekt tekib ka polümeeri kristalse ning amorfse faasi vahel. Kilede kristallilise faasi hulka on püütud erinevates töödes kvantitatiivselt määrata, samuti luua mudelit, mis kirjeldaks osakeste piirpindade mõju barjäärile, kuid kummalgi juhul ei ole saavutatud märkimisväärset edu.<sup>7 16</sup>

Dispergeeritud nanomaterjalide mõju gaasi difusiooni vaba tee pikkusele on püütud samuti matemaatiliselt modelleerida. Kõige lihtsam, Nielseni mudel, eeldab, et täitematerjal on terve polümeermaatriksi ulatuses ühtlaselt jaotunud ning koosneb ühesuguse suurusega ristikülükukujulistest plaadikestest ja gaasi difusiooni kiirus sõltub ainult vaba tee pikkusest. Seega on gaasi läbilaskvus antud kui:

$$\frac{K_{komposiit}}{K_{maatriks}} = \frac{1 - \phi}{1} + \frac{\alpha}{2} \phi$$

$K$  väärtused näitavad komposiitmaterjali ja ilma lisandita maatriksi läbilaskvust,  $\phi$  tähistab täiteaine ruumala ja  $\alpha$  on täiteaine osakeste kuvasuhe ( $\frac{diameeter}{paksus}$ ). Võrrandist võib järeldada, et mida anisotroopsemad (plaadikujulisemad) osakesed on, seda parem on kogu struktuuri gaasi- või aurubarjäär, mis on leidnud ka katselist kinnitust.<sup>7 17</sup>

Selline teooria toimib aga vaid väikeste lisandikoguste puhul ( $\phi < 10\%$ ), kuna suuremate koguste korral toimub aglomeratsioon, mis vähendab osakeste kuvasuhet ja seega ka materjali barjääriomadusi.<sup>7</sup>

Konkurentsilt kõige lootustandvamad nanolisandid gaasibarjääri parandamiseks on nanoplaadikesed, mis koosnevad savist või muudest ränipõhistest materjalidest ja parandavad materjali gaasi- ja aurubarjääri, pikendades gaasimolekuli teekonda läbi kile.<sup>7</sup>

#### 1.4. Nanosavi

Nanosavi on väga populaarne lisand erinevates rakendustes tänu oma suhteliselt madalale hinnale, efektiivsusele, stabiilsusele ja loodussõbralikkusele. Kasutatakse paljusid erinevaid kihilisi silikaatmaterjale, näiteks kaoliniiti, hektriiti ja saponiiti. Kõige levinum ja ilmselt polümeerkomposiitides enim kasutatud on MMT -  $[(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O]$ .<sup>18</sup>

Montmorilloniit on pehme, 2:1 suhtega kihtsilikaat, mis koosneb anisotroopsetest plaadikestest, mida eraldab üksteisest väga õhuke veekiht. Plaadikeste keskmine paksus on ~1 nm, kuid nende laius võib varieeruda mõnekümnest nanomeetrist mitme mikromeetrini.<sup>7</sup>

Iga selline plaadike koosneb ühest kihist alumiinium- või magneesiumhüdroksiidi oktaeedritest, mis paiknevad kahe ränioksiidi tetraeedrite kihi vahel. Plaadikeste pinnad on negatiivselt laetud, põhjustades veemolekulide tõmbumise kihtide vahele. Selliselt moodustub kihtidevaheline veekiht (ingl *gallery*), mis omakorda tõmbab ligi katioone

(Ca<sub>2+</sub>, Mg<sub>2+</sub>, Na<sub>+</sub> jne) ning moodustab sobivatel tingimustel polümeeridega mitmekihilised kooslused.<sup>7</sup>

Üksikute MMT saviliistakute eripind võib ületada 750 m<sup>2</sup>/g ja nende kuvasuhe jääb suurusjärku 100-500. Sellised parameetrid teevadki temast väga huvipakkuva täiteaine, võimaldades minimaalse kihi paksuse juures katta maksimaalse ala. Kuna saviliistakute pinnaenergia on suur, kipuvad plaadikesed üksteise külge „kleepuma“, eriti juhul kui modifitseerimata savi on segatud mittepolaarsesse polümeerkeskkonda. Selline saviplaatide aglomeratsioon moodustab kihtide klastreid, mille eripind on oluliselt väikesem, kui üksikutel plaadikestel. Väikesema eripinnaga lisandi puhul tuleb seda seega soovitud barjääri saavutamiseks rohkem lisada, mis võib hakata negatiivselt mõjutama teisi omadusi (mehaanilised, visuaalsed).<sup>7</sup>

Kui nanosavi esineb polümeeris aglomeraatidena, peaks sellist materjali pigem nimetama mikrokomposiidiks. Aglomeraadid koosnevad mitmesajast erinevast plaatjast osakesest ning nende lateraalne diameeter võib ulatuda 1µm-ni. Savi iseenesest on kihiline struktuur, mida hoiavad koos elektrostaatilised jõud, kus kihtidevaheliseks kauguseks jääb keskmiselt 0,3 nm. Et saavutada tõelist nanomaterjali ja seega nanokomposiiti, on vaja aglomeraadid monodispergeerida.<sup>19</sup>

Savilehekeste dispersioonil polümeerides on kaks olulist sammu: interkalatsioon (savikihtide plaatide vahekauguse suurenemine, kui polümeeriketid või monomeerid difundeeruvad aglomeraadi kihtide vahele) ja delaminatsioon ehk kihtide täielik eraldumine üksteisest. Interkalatsioon hüdrofoobses polümeeris saab võimalikuks ainult siis, kui saviosakesed on eelnevalt töödeldud orgaaniliste funktsionaalrühmadega, mis muudavad ka savi hüdrofoobseks. See võimaldab monomeeridel difundeeruda kihtide vahele. Selliselt avatud struktuuris jäävad saviplaadid üksteisega paralleelseks. Koorumisel eralduvad üksikud saviplaadikesed aglomeraadist ning dispergeeruvad polümeermaatriksis laiali, omamata näilisi plaadikestevahelisi interaktsioone.<sup>19</sup>

Hoolimata orgaanilistest pinnamodifikatsioonidest on täielikku kihtide eraldumist siiski suhteliselt keeruline saavutada. Maksimaalse võimaliku omaduste muutuse annaks kõigi kihtide täielik eraldumine selliselt, et polümeeris on täies ulatuses ühtlaselt dispergeeritud ühekihilised nanosavi plaadikesed.<sup>20</sup>

#### 1.4.1. Nanosavi dispersioon ja interkalatsioon

On selge, et nanoosakeste dispersiooni morfoloogia (aglomeraat/interkaleerunud/delamineerunud) on ülioluline, kuna sellel on väga suur mõju kogu struktuuri hapnikubarjäärile. Nanoosakeste morfoloogia ja veeaurubarjääri omavahelist korrelatsiooni on uuritud MMT/polükaprolaktooni komposiidis ja avastatud, et kui segus esineb nii aglomeraate kui ka interkaleerunud nanoosakesi, on selle barjääromadused ikkagi jätkuvalt pigem sarnased puhtale polümeerile – lisandid ei oma soovitud efekti.<sup>21</sup> Lisanditeta polümeerist pea kaks suurusjärku parem veeaurubarjäär saavutati alles siis, kui suudeti aglomeraadid üksikuteks kihtideks eraldada. Seega võib järeldada, et kuni aglomeraatide delamineerumist ei ole saavutatud, ei avalda lisatud nanosavi polümeeri barjääromadustele suurt mõju.<sup>7</sup>

Agglomeraatidest üksikute savikihtide eraldamiseks on kasutatud mitmeid erinevaid meetodeid, sealhulgas monomeeride *in-situ* polümerisatsiooni nanosavi juuresolekul, nanosavi segamist sulapolümeeriga ning savi segamist polaarsetes orgaanilistes lahustites enne polümeerile lisamist.<sup>19</sup> Lisaks on leitud, et lahuses olevate aglomeraatide ultraheliga mõjutamine aitab kihtide eraldumisele kaasa ja võimaldab seega valmistada palju paremate omadustega nanokomposiite.<sup>20</sup>

Yeh et al.<sup>22</sup> demonstreerisid polümerisatsiooni mõju MMT aglomeraatide delamineerumisele, võrreldes MMT/PMMA komposiite, kus ühel juhul oli MMT segatud PMMA monomeeride segusse enne polümerisatsiooni ning teisel juhul oli nanosavi segatud juba varasemalt polümeriseeritud PMMA lahusesse. Leiti, et aglomeraadid delamineeruvad palju paremini, kui nad olid PMMA-sse segatud enne polümerisatsiooni. Selliselt valmistatud kile andis paremaid hapniku- ja veeauru barjääri väärtusi (võrreldes puhta polümeeriga) kui MMT ja juba polümeriseerunud PMMA lahusest valmistatud kile.<sup>7</sup>



Polümerisatsiooni olulisust aglomeraatide delamineerumisel on uuritud ka nanosavi segamisel erinevate epoksiididega. Avastati, et ka polümerisatsiooni kiirus mängib väga tähtsat rolli. Veelgi enam, ülimalt oluline on polümerisatsiooni kiiruste vahe aglomeraadi sees ja väljas. Kiirem polümerisatsioon kihtide vahel aitab saviplaadikesi eraldada – üksikud plaadikesed pressitakse aglomeraadist lahti, kui kihtide vahel toimuv polümerisatsioon polümeeri paisutab. Kui kihtideväline keskkond ei ole veel geelistunud, ei osuta see suurt vastupanu kihi eemaldumisele aglomeraadist. Seega kiirema aglomeraadisese polümerisatsiooni korral eralduksid kihid enne, kui kogu struktuur jõuab polümeriseeruda.<sup>7</sup>

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Käesolev magistritöö on läbi viidud koostöös AS Estiko Plastariga (edaspidi EP), eesmärgiga uurida lähemalt alternatiivseid võimalusi barjäärkile loomiseks, kasutades nanosavi. Kuna õnnestumise korral võiks antud meetod edasiarendamise korral leida rakendust reaalses tootmisettevõttes, oli kogu töö vältel palju tähelepanu suunatud sellele, et väljatöötatav meetod oleks võimalikult lihtsasti rakendatav ning eelistatult integreeritav mõne juba olemasoleva protsessiga.

Töö eesmärkideks seati ühtlase nanosavi dispersiooni saavutamine, selle visualiseerimine ja karakteriseerimine, lisaks veel gaasibarjääri mõõtmine, et hinnata lisandi mõju nanosaviga polümeeri barjääromadustele.

Kirjandusest leitu põhjal võib öelda, et põhiline raskuskese nanosavi kasutamisel barjääri saavutamiseks on savi aglomeraatide üksikuteks kihtideks lammutamine. Kihtide vahelised tõmbejõud on piisavalt suured, et lihtsa segamisega neid üksteisest eraldada ei ole võimalik. Erinevates allikates on palju viiteid *in situ* polümerisatsioonile nanosavi lisamise kohta, mis aitab kaasa muidu väga raskestisaavutatavale kihtide eraldumise protsessile.

Kuigi monokilede tootmisprotsessis polümerisatsiooni kui sellist ei toimu, otsustasime ikkagi püüda seda rakendada aglomeraatide lõhkumiseks. Kasutatud nanosavi spetsifikatsiooni kohaselt on viimane anhüdriidsetele epoksiididega kasutamiseks sobiv. Nanosavi liistakute pinna ning epoksiidi komponentide monomeeride vahel mõjuvad tõmbejõud, põhjustades aglomeraatide interkaleerumist. Savikihtide vahel toimuval polümerisatsioonil aglomeraadi kihtide vahekaugus kasvab, aidates seega kaasa üldisele delamineerumisele. EP-s leiab polümerisatsioon aset ainult kilede lamineerimisprotsessis, kus kihtide kokkuliimimine toimub kahekomponentse lahustivaba liimiga.

Kuna see liim on oma olemuselt epoksiid, on võimalik seal aset leidvat polümerisatsiooniprotsessi rakendada ka nanosavi liistakute eraldamiseks, lisades nanosavi liimi sisse. Nanosavi on küll varasemates uuringutes lisatud erinevatesse epoksiididesse ning uuritud nende hapnikubarjääri, kuid viiteid sellest, et seda oleks kasutatud konkreetselt lamineeritud pakendi liimikihis hapnikubarjääri saavutamiseks, ei tuvastatud.

## **2.1. Kasutatud materjalid**

Katsetes kasutatud liim on Loctite Liofol LA 7715-21 / LA 6038-21. Tegemist on polüüretaanpõhise kahekomponentse liimiga, mis kõvastub toatemperatuuril peale komponentide segunemist. See on spetsiaalselt ette nähtud toiduainepakendite laminaatide valmistamiseks ning on lubatud toiduainetega kokkupuuteks nii USA kui Euroopa standardite järgi.

Liim ise (isotsüanaat, tähistatud 7715-21), on kõvendist palju viskoossem läbipaistev vedelik, tihedusega  $1,15 \text{ g/cm}^3$ . Kõvendi (hüdroksüülosa, tähistatud 6038-21) on samuti läbipaistev vedelik, vähem viskoosne, tihedusega  $1,02 \text{ g/cm}^3$ . Liimi ja kõvendi segamise suhe on vastavalt 2:1. Soovitatav liimikogus lamineerimisel on  $1\text{--}3 \text{ g/m}^2$ , olenevalt kasutatavatest materjalidest ja soovitud tulemusest või rakendusest.

Lisandina kasutati nanosavi firmalt Nanocor (USA) kaht erinevat toodet, nimetustega Nanomer® I.28E ja I.28E-BR. Mõlemal juhul on tegemist orgaaniliselt modifitseeritud bentoniidiga, mis on oma olemuselt kõrge puhtusastmega pinnamodifikatsiooniga montmorilloniit. See on disainitud kasutamiseks lisandina termoset-vaikudes, näiteks epoksiidides, polüüretaanis, küllastumata polüestrites ning ka vinüülestrites. Algmaterjalid olid eelnevalt pind-modifitseeritud, I.28E puhul on pind töödeldud oktaadetsüül-trimetüül ammooniumiga ning I.28E-BR puhul tsetüül-trimetüülammooniumiga. BR-versioon sisaldab tootja andmetel vähem pindaktiivset ainet ning tekitab segamisel vähem õhumulle.

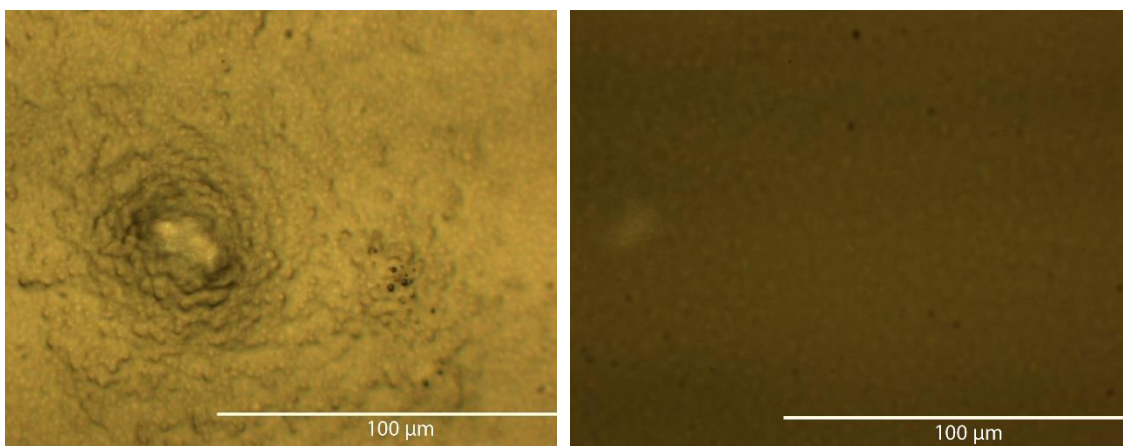
## 2.2. Segamine

Selgitamaks välja, milline savitüüp seguneb kõige paremini meile kasutada oleva liimiga, kasutasime savi dispersiooni ja osakeste suuruse esialgse hinnangu saamiseks optilist mikroskoopi, olles eelnevalt kandnud lisandiga segatud liimi alusklaasi pinnale.

Liimi ja savi segamiseks kasutasime uhmrit. Et segamisel rakendatud jõudu võimalikult palju aglomeraatidele üle kanda (kihtide eraldamiseks), segati segu kõigepealt lühiajaliselt, saavutamaks esialgne dispersioon. Seejärel asetati segu koos uhmri ja selle alusega sügavkülma ( $-20^{\circ}\text{C}$ ), et liim muutuks viskoossemaks ning võimaldaks aglomeraatidele veelgi rohkem jõudu avaldada. Peale 15 minutit võeti segu välja ning segati käsitsi veel vähemalt 10 minutit intensiivselt. Lõpuks kanti väike kogus liimi ja savi segu mikroskoobi alusklaasile ning kuivatati tõmbekapis.

## 2.3. Tulemused ja arutelu

Peale kuivamist uuriti kõiki erinevaid objekte optilise mikroskoobi all ning tehti pildid kõige iseloomulikumatest kohtadest.



**Joonis 1.** Nanosavi I.28E (a) ja I.28E-Br (b) dispersioon liimis (optiline suurendus 50x)

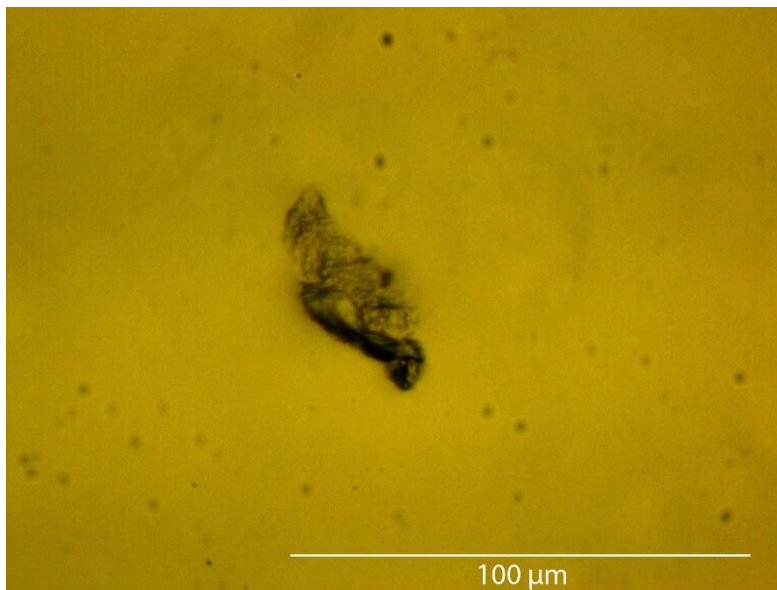
Mikroskoobi ülesvõtetel (**Joonis 1a**) on selgelt näha tõenäoliselt savi aglomeraati, mis on liimiga ümbritsetud. Sarnaseid moodustised olid jaotunud ühtlaselt üle kogu katseobjekti. Selline tulemus viitab küllaltki ebaefektiivsele dispersioonile.

Nanosavi I.28E-Br puhul on tulemus mõneti parem (**Joonis 1b**). Suuri aglomeraate ja silmatorkavaid tükke esines selle lisandiga valmistatud katsekehades oluliselt vähem.

Järgmise katsetuste etapina uuriti polümeerisatsiooni mõju nanosavi dispersioonile. Kokku segati mõlemad liimi komponendid ning nanosavi. Savi segati endiselt esmalt liimi sisse, järgides eelnevalt kirjeldatud protseduuri. Seejärel lisati segule kõvendi ning segati uuesti vähemalt 10 minutit uhmriga.

Saadud segu kanti seekord 40 µm paksusega polüetüleenkilele, kuna eelnevalt kasutatud mikroskoobi alusklaasidega tekkis märgumisprobleem (sinna kantud liim tilgastus ning vaatluseks sobivate, ühtlaste pindadega kohti oli küllaltki vähe). Kiletükid asetati tõmbekappi kuivama.

Tulemusi optilise mikroskoobi all uurides tuli ilmsiks, et kahe liimikomponendi segamisel uhmriga tekkis segu sisse väga palju mulle, mida segu valmistamise ajal ei olnud võimalik visuaalsel vaatlusel tuvastada. Järgnevalt korrati katset, kuid segu vakumeeriti vähemalt 15 minutit enne kilele kandmist.

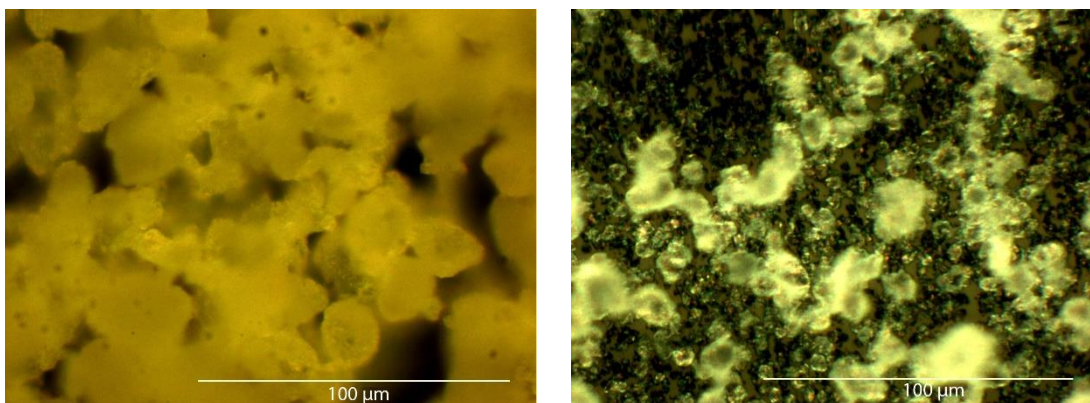


**Joonis 2.** Nanosavi I.28E-Br, segatuna nii liimi kui kõvendiga, vakumeeritud 15 min (50x)

Kuigi nüüd esines aglomeraate vähem, oli neid siiski liiga palju, et hinnata dispersiooni heaks. On näha (**Joonis 2**~~Error! Reference source not found.~~), et tükid koosnevad mitmetest erinevatest kihtidest, seega täielikku delamineerumist ei ole toimunud. Optiline mikroskoop ei võimaldanud hinnata, kas lisaks suurtele aglomeraatidele esineb segus ka arvestataval määral eraldiseisvat monodispergeeritud nanosavi.

Järgnevale võimalustena kaaluti väga tugeva mehaanilise segamise rakendamist (homogenisaator), kus segatav materjal surutakse suure jõuga läbi väikese avause. Teiseks võimaluseks oli segu viskoossuse vähendamine ning segamiseks kasutada hoopis ultrahelisondi. Arvestades mahte, millega sellist segu teoreetiliselt tööstusliku rakendamise juures segama peaks, otsustati uurida lähemalt ultraheli kasutamist.

Kontrollimaks, kas ja kuidas üldse on disperseerunud nanosavi optilises mikroskoobis visualiseeritav, disperseeriti seda esmalt surfaktandiga vesilahuses. Surfaktandina kasutati PVP-d (polüvinüülpürrolidoon).



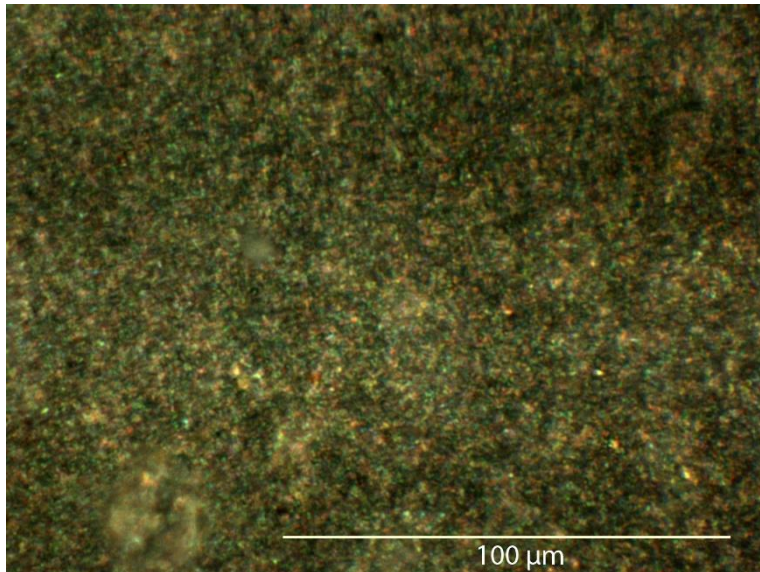
**Joonis 3.** Nanosavi I.28E-Br kuivatatud vesilahused klaasalusel. a) Puhas vee ja nanosavi segu, b) vee ja nanosavi segu koos surfaktandiga.

Surfaktandiga ja ilma valmistatud katsekehade võrdluses (**Joonis 3**) on näha, kuidas nanosavi on surfaktandiga proovis palju paremini disperseerunud – keskmine objektide suurus on ilmselgelt väiksem.

Siit võib järeldada, et savi tuleb segada mõne mittepolaarse lahusti keskkonnas juba enne liimi sisse lisamist, et saavutada elementaarne aglomeraatide lagunemine. Lahustina kasutasime ka EP tootmises kasutatavat etüülatsetaati.

Komposiitsegu valmistamisel kasutati lähteaineid suhetes, mis võimaldas luua lõpptulemusena 2 massiprotsendilise nanosavi sisaldusega liimi. Etüülatsetaadile lisati 0,2 grammi nanosavi I.28E-Br ning segati seda ultrahelisondiga Hielscher UP200S. Segamine toimus 80% amplituudi ja 0,5 sekundilise tsükli pikkusega 15 minuti jooksul. Seejärel segati käsitsi omavahel etüülatsetaat ja liim ning vakumeeriti saadud segu 15 minuti jooksul, aidates nii vähendada etüülatsetaadi hulka liimisekus. Viimasena segati

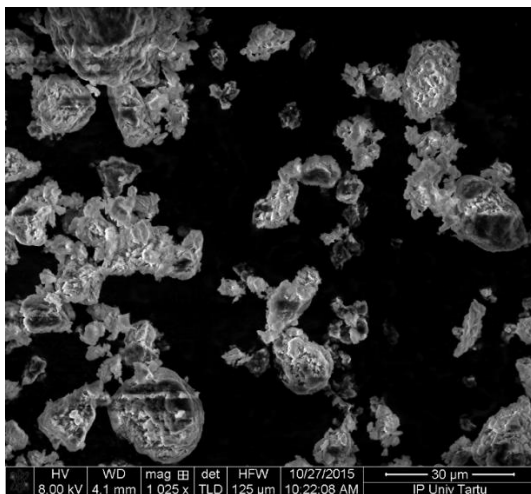
omavahel liim ning kõvendi ja kanti segu 40 µm paksusega polüetüleenkilele. Katsekehad asetati tõmbekappi kuivama.



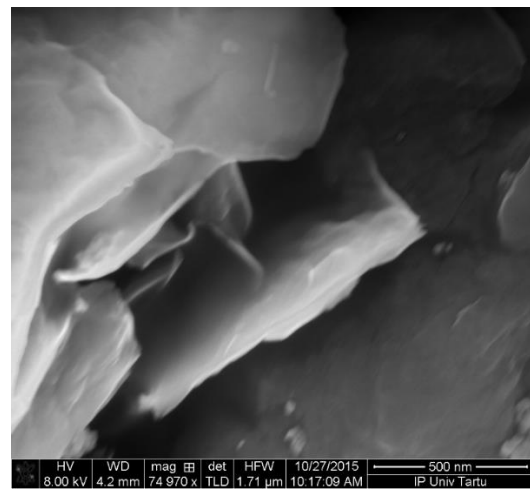
**Joonis 4.** Nanosavi I.28E-Br segatuna esmalt etüülatsetaadis, seejärel lisatud liim ja kõvendi (50x)

Pildilt (**Joonis 4**) võib järeldada, et saavutatud osakeste dispersioon on oluliselt parem kui teiste meetodite korral. Pildil esinev valguse dispersioon viitab suure hulga osakeste mõõtmete jäämist nähtava valguse lainepikkuse suurusjärku või isegi alla selle.

Dispersiooni kvaliteedi paremaks hindamiseks analüüsiti katseobjekte ka skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM).



**Joonis 5.** Nanosavi I.28E-Br – aglomeraatide kogumid

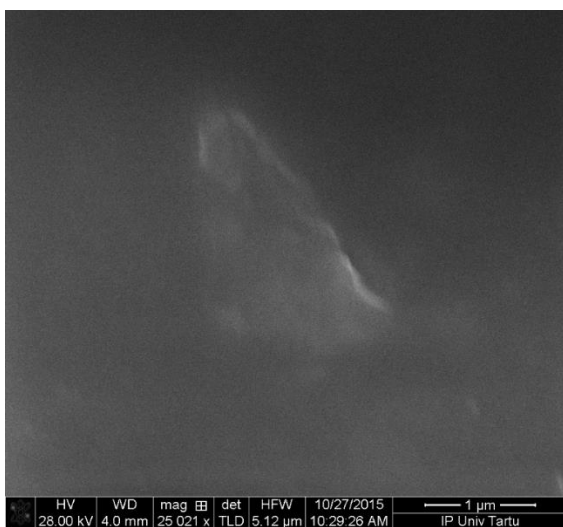


**Joonis 6.** Nanosavi I.28E-Br – nanosavi liistakud

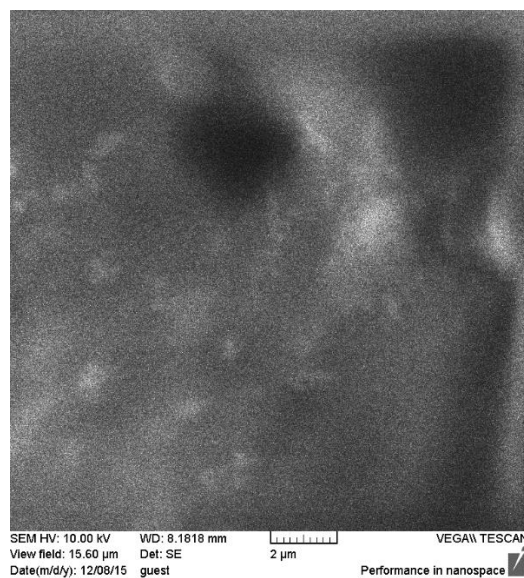


Puhta nanosavi vaatlused (**Joonis 5, Joonis 6**) kinnitavad nanosavi algset aglomereerunud iseloomu. Selgelt on eristuvad mitme mikromeetriste läbimõõutudega kogumid, milles on võimalik näha ka üksikuid nanosavi kihte.

Nanosavi disperseerumist liimikihis jälgiti SEMi elektronkiire energiatel 10 ja 28 kV, mis, hajudes liimilt piisavalt vähe, võimaldas osaliselt jälgida saviosakesi ka liimikihi sees. Joonistel **Joonis 7** ja **Joonis 8** on kujutatud SEMi mikropildid antud energiatel. Osalise hajumise tõttu liimis ja nanosavi kihtide vähese paksuse tõttu oli keeruline saavutada head kontrasti liimi ja savi vahel. Pildi halba kontrasti põhjustab ka liimi halvast juhtivusest tingitud laadumine.



**Joonis 7.** Nanosavi I.28E-Br plaadike liimis



**Joonis 8.** Nanosavi I.28E-Br plaadikeste kogumid liimis

On selgelt näha, et liimis esinevad küllalt hästi disperseeritud saviosakesed, mis on oma lateraarseilt mõõtmelalt lähedased üksikutele delamineerunud savi liistakutele (**Joonis 7, Joonis 8**). Kontsentratsioon ei ole siiski piisav liimikihis mitmetasandilise ühtlase nanosavi dispersiooni tekitamiseks. Samuti ei ole saviplaadikesed eelisorienteeritud, kahandades sellega võimaliku efektiivse gaasibarjääri tekkevõimalust.

Liimi barjääromaduste kontrollimiseks valmistati neli erinevat laminaati. Laminaatides kasutati monokiledena PE-d ning OPP-d. Viimased valiti, kuna nende OTR-id on teadaolevalt kõrged ning seetõttu on nende barjääri tõstmine aktuaalne. Samuti on



liimikihi võimalik barjäärefekt kõrge OTR puhul tõenäoliselt kõige paremini näha (loomulik barjäär on väga väike, arvuline muutus võiks olla kõige suurem).

Omavahel lamineeriti kaks kihti OPP-d (paksusega 30µm) ja kaks kihti PE-d (paksusega 80µm). Mõlema materjaliga valmistati kaks katsekeha, milles ühele laminaadile lisati liimi sisse 2 massiprotsenti nanosavi ning teine valmistati võrdluskehana ilma lisanditeta. Liimi kile pinnale kandmiseks kasutati väikeseid rullikuid, millega aeti liim pinnal laiali käsitsi. Rullikud koosnesid kahest omavahel õrnas kokkupuutes olevast kummirullist, aidates selliselt kaasa ühtlasema liimikihi pealekandmisele. Katses valmistatud laminaatide liimikihi keskmine paksus on umbes 25 mikromeetrit, mis on tööstuslikult valmistatud ja kasutuses olevate laminaatidega võrreldes suurusjärgu võrra suurem (tööstuslike laminaatide puhul on liimikihi paksus tavaliselt 2-3 mikromeetrit), et tõsta esile loodetavat lisandi barjääriefekti. Valmistatud katsekehad jäeti toatemperatuurile kolmeks päevaks kuivama.

Järgnevalt mõõdeti kõigi katsekehade hapnikubarjäär, kasutades selleks hapnikubarjääri mõõtmise seadet Labthink PERME® VAC-VBS Gas Permeability Tester, mis vastab standardile ISO 15105-1. Masin mõõdab barjääri kolmel erineval ringikujulisel katsekehal (Ø10mm), mis on eelnevalt valmistatud laminaadist spetsiaalse lõikuriga välja lõigatud. Seade mõõdab barjääri rõhkude muutumise põhimõttel. Kile eraldab omavahel vaakumruumi ja 1 atm rõhul testgaasiga täidetud reservuaari. Vakumeeritud poole rõhu muutust registreeritakse ajas ning arvutatakse OTR väärtus antud objekti jaoks.

Materjal	Barjäär (cm <sup>3</sup> /24h/m <sup>2</sup> )	Laminaadi paksus
OPP30+OPP30 (ilma savita)	373	~0,090 mm
OPP30+OPP30 (saviga)	383	~0,085 mm
PE80+PE80 (ilma savita)	527,995	~0,185 mm
PE80+PE80 (saviga)	514,727	~0,185 mm

**Tabel 2.** Katsekehadel mõõdetud barjäär

Tabel 2 esitatud andmetest järeldub, et lamineerimisliimi lisatud nanosavi omab väga väikest mõju konkreetsetel tingimustel valmistatud epoksiid-nanosavi komposiidile. See võib olla tingitud erinevatest põhjustest – vähene savi kogus, halb dispersioon, liigne aglomeratsioon või ka savi mitteorienteeritus. Kõige tõenäolisemalt on vähene barjäär põhjustatud kihtide puudulikust eraldumisest ning savi mitteorienteeritusest, kuna kirjanduses leitud erinevates testides on kasutatud sarnaseid kontsentratsioone <sup>23</sup>.

Tulemust oleks ilmselt võimalik parandada, kasutades veelgi efektiivsemaid segamisviise. See hõlmaks endas tugevamat või pikaajalisemat segamist väga efektiivses lahustis, mis eeldaks nii liimi kui nanosavi pinnamodifikatsiooni täpse koostise teadmist ning neile mõlemale sobiva lahusti leidmist. Sealjuures ei pruugi piisata ainult ühes lahustis segamisest, vaid efektiivse tulemuse saavutamiseks võib vaja minna mitmeetapilist protsessi<sup>24</sup>, mis eeldab nii savi kui liimi edasist modifitseerimist ning segamist mitmes erinevas lahustis. Perspektiivikas on ka savi orienteerumise parandamine polümeerlaminaadi venitamise meetodil, millega oleks võimalik vähendada ka disperseerunud saviliistakute vahelist distantssi ning seeläbi alandada difusioonikonstanti veelgi.

Probleem väärib kindlasti edasist arendustööd, leidmaks protsessi retsept, mis võimaldaks antud meetodil gaasibarjääri tõstmise muuta atraktiivseks ka tööstusele.

### 3. KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli uurida nanosavi lisandite mõju polümeermaterjalide gaasibarjäärile ja erinevaid nanosavi disperseerimise tehnikaid polümeermaatriksis. Töö jooksul õnnestus luua segamismeetod, kus enne nanosavi polümeermaatriksile lisamist segati see eelnevalt etüülatsetaadis, võimaldades seeläbi oluliselt parandada nanosavi disperseerumist. Nii optilise kui ka elektronmikroskoobi ruumilised vaatlused kinnitasid etüülatsetaadi lisamise positiivset mõju nanosavi disperseerimisele lamineerimisliimis võrreldes teiste valmistusmeetoditega.

Hindamaks lisandi mõju gaasibarjäärile, valmistati mitu erinevat katseobjekti koos võrdluskehadega, kuhu ei olnud nanosavi lisatud. Erinevused nanosaviga lisandatud ja puhta polümeerkile puhul mõõdetud barjääride vahel ei olnud märkimisväärsed. Põhjuseid, miks nanosavi ei avaldanud soovitud mõju, võib olla mitmeid – vähene lisandi kogus, mitteorienteeritus ning ka ebapiisav savikihtide eraldumine üksteisest.

Töö on heaks lähtepunktiks edasistele uuringutele antud valdkonnas, kuna nanolisandite kasutamine on oma vähese materjalikulu tõttu tööstusele atraktiivne. Võimalike järgnevate ideedena on kaalutud teiste erinevate mittepolaarsete lahustite kasutamist või ka saviliistakute eelisorienteerimist mehaanilise venitamise abil.

## **Increasing the gas barrier of polymers using nanoclay additives**

The purpose of this study was to investigate the effect of nanoclay additives on the gas barrier of polymer materials and the dispersion of nanoclay in the polymer matrix. We succeeded in creating a method for mixing the nanoclay and polymer, where nanoclay was mixed in ethyl acetate prior to adding it into the polymer, thus increasing the effect of ultrasonic mixing and reducing the agglomeration of clay particles. Images received from both optical microscope and SEM confirmed the positive impact of ethyl acetate on the dispersion of nanoclay in the glue, compared to other preparation methods without it.

To evaluate the effect of nanoclay on the gas barrier of the polymer, several different test objects were prepared along with reference objects without the clay additive. The differences between barrier measurement results showed no marginal effect, which could be accredited to several different reasons – not enough additive, the lack of homogenous orientation of the platelets or insufficient exfoliation of nanoclay.

This study is a good starting point for future research on the subject of nano-additives. Thanks to relatively low material costs, the popularity of nano-additives for industrial use is on the rise. Possible future ideas involve testing different nanoclays, polymers and non-polar solvents as well as attempting to orientate the platelets using mechanical stretching.

#### 4. KASUTATUD KIRJANDUS

<sup>1</sup> J. Vandewijngaarden, M. Murariu, P. Dubois, R. Carleer, J. Yperman, P. Adriaenssens, S. Schreurs, N. Lepot, R. Peeters, M. Buntinx, “Gas Permeability Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate),” *Polym Environ*, 22, 501-507 (2014), DOI: 10.1007/s10924-014-0688-1

<sup>2</sup> P. Schmitz, S. Janocha, „Films“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2012), pp. 649-676.

<sup>3</sup> V. Siracusa, „Food Packaging Permeability Behaviour: A Report“ *International Journal of Polymer Science* 2012, DOI: 10.1155/2012/302029

<sup>4</sup> S. Mrkic, K. Galic, M. Ivankovic, S.Hamin, N. Cikovic, „Gas Transport and Thermal Characterization of Mono- and Di-Polyethylene Films Used for Food Packaging“ *Journal of Applied Polymer Science* 99, 1590-1599 (2005), DOI: 10.1002/app.22513

<sup>5</sup> A. Grüniger, P. R. Von Rohr, “Influence of defects in SiO<sub>x</sub> thin films on their barrier properties,” *Thin Solid Films*, 459(1-2), 308–312 (2004), DOI: 10.1016/j.tsf.2003.12.146.

<sup>6</sup> D. Kim and S.Woo Kim, „Barrier Property and Morphology of Polypropylene/Polyamide Blend Film“ *Korean J. Chem. Eng.*, 20(4), 776-782 (2003), DOI: 10.1007/BF02706923

<sup>7</sup> T.V. Duncan „Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors”, *Journal of Colloid and Interface Science* 363, 1–24 (2011), DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.017

<sup>8</sup> P. Brownrigg „Lifting the barrier to new technologies“ *European Coatings Journal*, 12, 1-12 (2010), <http://www.european-coatings.com/content/download/59121/662462/version/1/file/174402.pdf>

<sup>9</sup> A. Arora, G.W. Padua „Review: Nanocomposites in Food Packaging“ *Journal of Food Science*, 75(1), 43-49 (2010), DOI: 10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x

- <sup>10</sup> J. Zhu, J. Kim , H. Peng , J.L. Margrave , V.N. Khabashesku, E.V. Barrera, „Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization“, *Nano Letters*, 3(8), 1107-1113 (2003), DOI: 10.1021/nl0342489
- <sup>11</sup> T. Ramanathan, A. A.Abdala, S.Stankovich, D.A.Dikin, M.Herrera-Alonso, R.D.Pineri, D.H.Adamson, H.C.Schniepp, X.Chen, R.S.Ruoff, S.T.Nguyen, I. A.Aksay, R.K.Prudhomme, L.C.Brinson „Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites“ *Nature Nanotechnology*, 3, 327-331, (2008), DOI: 10.1038/nnano.2008.96
- <sup>12</sup> L.C.Tang, Y.-J.Wan, D.Yan, Y.-B. Pei, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X.Jiang, G.-Q. Lai, „The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites“, *Carbon*, 60, 16-27, (2013), DOI:10.1016/j.carbon.2013.03.050
- <sup>13</sup> Y. Ni, L. Chen, K. Teng, J. Shi, X. Qian, Z. Xu, X. Tian, C. Hu, M. Ma, „Superior Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced by 3D Interconnected Graphene Skeleton“, *Applied Materials & Interfaces*, 7, 11583 – 11591, (2015), DOI:10.1021/acsami.5b02552
- <sup>14</sup> J. Tang, H. Zhou, Y. Liang, X. Shi, X. Yang, J. Zhang, „Properties of Graphene Oxide/Epoxy Resin Composites“, *Journal of Nanomaterials*, 2014, 5 lk, (2014), DOI:10.1155/2014/696859
- <sup>15</sup> T. Ramanathan, S. Stankovich, D. Dikin, H.Liu, H.Shen, S.T.Nguyen, L.C.Brinson, „Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites—An investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties“, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 45, 2097–2112, (2007), DOI:10.1002/polb.21187
- <sup>16</sup> R.Qiao, L.C. Brinson, „Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites“, *Composites Science and Technology*, 69 (3-4), 491-499, (2009), DOI: doi:10.1016/j.compscitech.2008.11.022
- <sup>17</sup> S.S. Ray, M.Okamoto, „Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing“, *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539-1641, (2003), DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002

- <sup>18</sup> M.A. Osman, „Organo-vermiculites: synthesis, structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio“, *Journal of Materials Chemistry*, 29, 2957-3056, (2006), DOI: 10.1039/b606036f
- <sup>19</sup> J.H.Park, S.C. Jana, „Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites“, *Macromolecules*, 36, 2758-2768, (2003), DOI: 10.1021/ma021509c
- <sup>20</sup> C.P. McAdam, N.E.Hudson, J.J. Liggat, R.A. Pethrick, „Synthesis and characterization of nylon 6/clay nanocomposites prepared by ultrasonication and in situ polymerization“, *Journal of Applied Polymer Science*, 108(4), 2242-2251, (2008), DOI: 10.1002/app.25599
- <sup>21</sup> G. Gorrasi, M. Tortora, V.Vittoria, E.Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, P. Dubois, „Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion“, *Polymer*, 44(8), 2271-2279, (2003), DOI:10.1016/S0032-3861(03)00108-3
- <sup>22</sup> J.-M.Yeh, S.-J. Liou, M.-C. Lai, Y.-W. Chang, C.-Y. Huang, C.-P. Chen, J.-H. Jaw, T.-Y. Tsai, Y.-H. Yu, „Comparative Studies of the Properties of Poly(methyl methacrylate)–Clay Nanocomposite Materials Prepared by In Situ Emulsion Polymerization and Solution Dispersion“, *Journal of Applied Polymer Science*, 94(5), 1936-1946, (2004), DOI: 10.1002/app.21095
- <sup>23</sup> K.S.Triantafyllidis, P.C.LeBaron, I.Park, T.J. Pinnavaia, „Epoxy–Clay Fabric Film Composites with Unprecedented Oxygen-Barrier Properties“, *Chemistry of Materials*, 18, 4393-4398, (2006), DOI: 10.1021/cm060825t
- <sup>24</sup> Q.T. Nguyen, D.G. Baird, „An improved technique for exfoliating and dispersing nanoclay particles into polymer matrices using supercritical carbon dioxide“, *Polymer*, 48 (23), 6923-6933, (2007), DOI: 10.1016/j.polymer.2007.09.015

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Tõnis Paara,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Nanosavi kasutamine polümeermaterjalide gaasibarjääri tõstmiseks”, mille juhendaja on Sven Lange,
  - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **01.06.2016**